

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ИЗМЕНЕНИИ ЭНТРОПИИ ПРИ ДИМЕРИЗАЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЯХ

Давыдов А.Г.⁽¹⁾, Ткачев Н.К.⁽²⁾

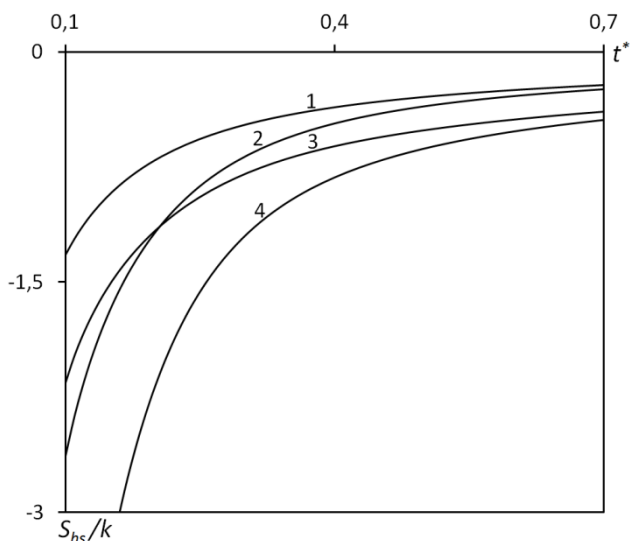
⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

В наших предыдущих работах были рассмотрены несколько различных задач о димеризационном равновесии. Наш подход впервые реализован для случая однокомпонентной димеризующейся системы твердых сфер [1]. В [2] рассмотрен один из методов учета гантелеобразной формы димеров. В работе [3] была рассмотрена задача о влиянии инертного растворителя на димеризационное равновесие в бинарной смеси в модели твердых сфер. Также было исследовано влияние ассоциативных равновесий на термодинамику смешения бинарных жидких растворов при учете самоассоциации [4]. Основной мотивацией данной работы послужил малоизученный вопрос о возможном проявлении специфического упорядочения, обязанного эффектам исключенного объема в смесях твердых сфер и гантелей.

Наиболее реалистичным приближением статистической теории будет приближение “твердотельных” (hard-body) смесей, где димер рассматривается в виде жесткой гантели (hard-dumbell). Форму димеров в смесях с твердосферными атомами во всем интервале концентраций можно учесть, используя идеи, суть которых сводится к вычислению эффективного фактора формы.

Получены результаты расчетов избыточной энтропии в зависимости от приведенной температуры (см. рисунок).



Температурные зависимости твердосферного вклада в энтропию:

1 – при $\lambda=1.2$, $\delta=0$; 2 – при $\lambda=1.9$, $\delta=0$;

3 – при $\lambda=1.9$, $\delta=0.7$; 4 – при $\lambda=2.6$, $\delta=0.7$

Найдено, что избыточная энтропия димеризующихся смесей описывает выраженное упорядочение при большем различии в диаметрах атомов.

1. Ткачев Н.К., Зинатуллина А.Р. // ЖФХ. 2013. Т. 87, № 9. С. 1471.

2. Ткачев Н.К. // Расплавы. 2014. № 2. С. 87.

3. Ткачев Н.К., Пешкина К.Г. // ТВТ. 2016. Т. 54, № 2. С. 317.

4. Давыдов А.Г., Ткачев Н.К. // Расплавы. 2015. № 5. С. 22.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-03-01588.